

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-211405

(43)Date of publication of application : 03.08.1992

(51)Int.CI. C08F 10/00

C08F 4/654

(21)Application number : 02-419283 (71)Applicant : BP CHEM INTERNATL LTD

(22)Date of filing : 21.12.1990 (72)Inventor : BAILLY JEAN-CLAUDE
ANDRE
CHABRAND CHRISTINE
JACQUELINE

(30)Priority

Priority number : 89 8917403 Priority date : 22.12.1989 Priority country : FR

(54) CATALYST AND PREPOLYMER USED FOR PRODUCTION OF POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly active solid catalyst containing zirconium metallocene in a large quantity suitable for polymerizing olefins in a heterogeneous, and a prepolymer by the solid catalyst.

CONSTITUTION: This solid catalyst is obtained by bringing a carrier containing $MgCl_2$ and an electron donor containing no active hydrogen (D1) into contact with an electron donor containing an active hydrogen (D2) in a first stager (1) and bringing the solid from the first stage into contact with zirconium metallocene and an arbitrary organoaluminum compd., pref., aluminoxane in a second stage (2). An ethylene (co)polymer by this catalyst or the above mentioned prepolymer has a narrow mol.wt. distribution and is low in zirconium content and is a spheroidal particle powder having a

high bulk density and being narrow in particle size distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-211405

(43)公開日 平成4年(1992)8月3日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00				
4/654	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平2-419283
(22)出願日 平成2年(1990)12月21日
(31)優先権主張番号 8 9 1 7 4 0 3
(32)優先日 1989年12月22日
(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 591001788
ビービー ケミカルズ リミテッド
BP CHEMICALS LIMITE
D
イギリス国、エスタブリュー 1ダブリュー
ー 0エスユー、ロンドン、バツキンガム
パレス ロード 76番、ベルグレイブ
ハウス
(72)発明者 ジヤーンクロード アンドレ バイリー
フランス国、13500 マルチーグ、リユー
アマーベ 10番、レジダンス レ プラ
ターヌ (番地なし)
(74)代理人 弁理士 浜田 治雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン製造に使用される触媒とブレポリマー

(57)【要約】

【目的】 不均一方法でオレフィンを重合化するのに適したジルコニウムメタロセンを多量に含む高活性の固体触媒、及びこの固体触媒によるブレポリマーを提供する。

【構成】 本発明の固体触媒は、(1)第一段階で、MgCl₂を含む担体と活性水素を含まない電子供与体(D1)とを活性水素を含む電子供与体(D2)と接触させ、次いで(2)第二段階で、(1)からの固体をジルコニウムメタロセンと、任意的な有機アルミニウム化合物、好適にはアルミノキサンと接触させる、この二段階の方法で得られる。この触媒又は前記ブレポリマーによるエチレン(共)重合体は、狭い分子量分布と低いジルコニウム含有を有し、かつ高密度で、狭い粒度分布の球状の粉末である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一つ又はそれ以上のオレフィンを重合化する為の不均一方法に適用する固体触媒において、前記固体触媒は、ジルコニウム メタロセンを塩化マグネシウム担体と接触させることにより製造され、前記固体触媒が：

(1) 第一段階、この第一段階において、固体担体 (A) が、80-99.9モル%の2塩化マグネシウムと活性水素の無い少なくとも一つの有機電子供与体化合物D1の0.5-20モル%を含み、かつ前記固体担体 (A) は、マス平均直径Dm10-100ミクロンの粒子で、Dmの粒子の数的平均直径Dnに対する比が3を越えない粒子寸法分布を有する球状粒子の形態であり、前記固体担体 (A) を、活性水素を含む少なくとも一つの電子供与体化合物D2と接触させる第一段階、

(2) 次いで、第二段階において、第一段階で得られた担体を、ジルコニウムメタロセン (B)、及び任意的な有機アルミニウム化合物 (C)、好適にはアルミノキサンと接触させる第二段階を含む反応工程により得られることを特徴とする固体触媒。

【請求項2】 活性水素の無い有機電子供与体化合物D1は、エーテル類、エステル類、チオエーテル類、スルホン類、スルホキサイド類、二級アミド類、三級アミン類、三級ホスフィン類及びホスホールアミド類から選択される請求項1記載の固体触媒。

【請求項3】 活性水素を含む電子供与体D2が、アルコール類、フェノール類、一般アミド類、一般又は二級アミン類、及び一般又は二級ホスフィン類から選択される請求項1記載の固体触媒。

【請求項4】 請求項1-3のいずれか1項に記載の固体触媒の製造方法において、特徴とすることは：

— 第一段階において、化合物D2はD2の量のマグネシウムの量に対するモル比が、0.05-3である様な量で使用され、かつ

— 第二段階において、使用される成分の量は、(B)のZrの量のMgの量に対するモル比が、0.001-1であり、かつ(C)のAlの量の(B)のZrに対するモル比が、0-1000である。

【請求項5】 (1) ポリエチレン、又は少なくとも一つのC₃-C₈ α-オレフィンの10%までを有するエチレンの共重合体、及び(11)ジルコニウム、マグネシウム、塩素及びアルミニウムの原子を本質的に含み、かつ助触媒として有機アルミニウム化合物を含むオレフィンの別の(共)重合化のための活性触媒と、請求項1-3のいずれか1項に記載の、又は請求項4記載の製造方法により製造した固体触媒とを、ジルコニウムのモル当たり0.1-500gのポリエチレン又はエチレンの共重合体を含み、かつAl/Zr原子比が、10-1000である様な量で含むことを特徴とするブレポリマー

粒子。

【請求項6】 ブレポリマー粒子が、マス平均直径Dm、20-500ミクロンの粒子で、Dmの、粒子の数的平均直径Dnに対する比が3を超えない粒子寸法分布を有する球状粒子からなる請求項5記載のブレポリマー粒子。

【請求項7】 請求項5又は6に記載のブレポリマーの製造方法において、特徴とすることは、請求項1-2のいずれか1項に記載の固体触媒、又は請求項4に記載の方法により製造された固体触媒を、Al/Zr原子比が10-1000である様な量の有機アルミニウム化合物の存在下に、0.1-5MPaの全圧下にて、0-100℃の温度で、液体炭化水素スラリー中又はガス相中で、エチレン又はエチレン混合物と、少なくとも一つのC₃-C₈ α-オレフィンとに接触させる製造方法。

【請求項8】 エチレンの重合化方法、又は少なくとも一つのC₃-C₈ α-オレフィンとエチレンとの共重合化方法において、特徴とすることは、請求項1-3のいずれか1項に記載の又は請求項4記載の製造方法により製造された固体触媒、又は請求項5又は6に記載の又は請求項7に記載の製造方法により製造されたブレポリマー粒子を、Al/Zr原子比が10-1000である様な量の有機アルミニウム化合物の存在下に、0.1-5MPaの全圧下にて、10-110℃の温度で、少なくとも一つのC₃-C₈ α-オレフィンと接触させる重合化又は共重合化方法。

【請求項9】 請求項7又は8に記載の方法により得ることの出来る重合体又は共重合体粉末において、前記粉末は、(1) 0.89-0.965g/cm³の密度、0.01-50g/10分のメルトインデックス(AS TMD1238 条件E)、2-5の分子量分布、及び1000炭素原子当たり0.6を超えないエチレン不飽和度を有する、ポリエチレン又はエチレンと少なくとも一つのC₃-C₈ α-オレフィンの30重量%までとの共重合体、及び(11)マグネシウム、塩素、アルミニウム及びジルコニウムの原子からなり、ジルコニウムの量が0.5-20重量ppmであり、前記粉末が0.3-0.55g/cm³の嵩密度を有する触媒残部とを含むことを特徴とする重合体又は共重合体粉末。

【請求項10】 重合体又は共重合体粉末が、マス平均直径Dm、150-1000ミクロンの粒子で、Dmの、粒子の数的平均直径Dnに対する比が3を超えない粒子寸法分布を有する球状粒子からなる請求項9記載の重合体又は共重合体粉末。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン類、特にエチレンを(共)重合化するのに適した固体触媒に関し、前記固体触媒は、粒子状塩化マグネシウム担体をジルコニウムメタロセンと接触させることにより得られる。本発明は更に、この様な触媒、又はオレフィン類、特にエ

チレンの重合化又は共重合化の不均一方法におけるポリマーの形態での触媒の使用にも関するものである。

【従来の技術】ジルコニウムメタロセンを基とした触媒、及び有機アルミニウム化合物、特にアルミノキサンからなる助触媒を含む触媒システムの存在下にポリオレフィンを製造することが出来ることは公知である。然し乍ら、この触媒は、好適には、液体炭化水素の溶液中における様な均一方法で使用され、脂肪族炭化水素中に懸濁して又はガス相中にて重合化する不均一方法に適していない。米国特許第4,659,685号公報によると、耐火性酸化物の様な担体に又は塩化マグネシウム上に析出したジルコニウムメタロセンからなる固体触媒を含む触媒システムの助けによりポリオレフィンを製造することも公知である。然し、この様にして得られた触媒は、広範囲の粒度分布を有し、かつ十分に規定出来ない形状を有する粒子からなる。更に、この触媒は、一般的に、比較的に広い分子量分布を有するポリオレフィンを生成する。多年に亘り、オレフィン類、特にエチレンの

(共)重合化の不均一方法にジルコニウムメタロセンを含む高活性固体触媒の開発をする試みが為されてきた。特に、多量のジルコニウムを受け入れることの出来る担体を有する固体触媒が求められて来た。更に、脂肪族炭化水素中に懸濁して又はガス相中にてオレフィン類の不均一重合化方法に適した触媒を開発する試みが為されて来たが、この方法において、寸法、粒度分布及び同時に触媒粒子の形態を制御出来ることが重要である。どんな固体触媒でも、重合化の間の、特にガス相重合化の初期段階の間の増大する歪みに耐えることが出来なければならぬことが重要であることも分かって来た。

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、ジルコニウムメタロセン触媒に伴う増大する歪みは、オレフィン重合化において活性がより小さい塩化チタン又は塩化バナジウムを基とした触媒の歪みよりも、一般的に遙かに大きいことを突き止めるに至った。固体触媒が、容易に制御出来る平均分子量と狭い分子量分布で、エチレン重合体又はエチレン共重合体を製造出来て、この重合体又は共重合体が、射出成形により成形出来ることも望ましい。今や、オレフィンの(共)重合化に高活性を有し、かつ比較的に多量のジルコニウムメタロセンを塩化マグネシウム担体と接触させることにより製造した固体触媒を製造可能なことが突き止められるに至った。特に、この触媒は、懸濁状で又はガス相中でオレフィンの不均一重合化に適し、かつ重合化の間の巨大な増大歪みに耐えることが出来る球状粒子の形状である。

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、一つ又はそれ以上のオレフィン、特にエチレンを重合化する不均一方法に適する固体触媒に関し、前記固体触媒が：

(1) 第一段階において、固体担体(A)が、80-99.9モル%の2塩化マグネシウムと活性水素の無い少なくとも一つの有機電子供与体化合物D1の0.5-

10

20

30

40

50

20モル%を含み、かつ固体担体(A)は、マス平均直径 D_m 10-100ミクロンの粒子で、 D_m の粒子の数的平均直径 D_n に対する比が3を超えない粒子寸法分布を有する球状粒子の形態であり、前記固体担体(A)を、活性水素を含む少なくとも一つの電子供与体化合物D2と接触させられる第一段階と、

(2) 次いで、第二段階において、第一段階で得られた担体を、ジルコニウムメタロセン(B)、及び任意的な有機アルミニウム化合物(C)、好適にはアルミノキサンと接触させる第二段階とを含む反応工程により得られることを特徴とする。第一段階から得られた固体担体と、(B)と任意の(C)との接触は、各種方法で実施されてよく、例えば第一段階から得られた固体担体を(B)と接触させ、次いで(C)と接触させるか、又はその逆でも良い。触媒の製造方法において、比較的に多量の有機電子供与体化合物を含む特別の塩化マグネシウム担体(A)が使用される。担体は、80-99.5モル%、好適には80-99モル%、特に80-90モル%の2塩化マグネシウムと、0.5-20モル%、好適には5-20モル%、特に10-20モル%の化合物D1を含む。本質的に2塩化マグネシウムに基づく担体は、Mg-C結合を含む任意的な塩化マグネシウムのみならず、3塩化アルミニウムの様な塩素含有アルミニウム誘導体を追加的に含んで良い。塩素含有アルミニウム誘導体の量は、1-20モル%の様な2塩化マグネシウムに関して、30モル%未満又は同じ、好適には20モル%又は以下で良い。Mg-C結合の量は、マグネシウムに関して5モル%未満又は同じ、好適には0.1モル%又はこれ以下で良い。特に、担体は、実質的にMg-C結合を含まない。有機電子供与体化合物D1は、一般的に、ルイス塩基として知られており、かつ活性水素の無いものでなければならない。例えば、これは、水、アルコール類又はフェノール類から選択されることが出来ない。これは、2塩化マグネシウムと複合化する能力を有する。これは、エーテル類、エステル類、チオエーテル類、スルホン類、スルホキサイド類、二級アミド類、三級アミン類、三級ホスフィン類及びホスホールアミド類から有利に選択される。環状又は非環状エーテル類の様な低い複合能力の電子供与体化合物が好適である。有機電子供与体化合物D1は、担体粒子を通して均一に分布されて、2塩化マグネシウムと化合物Dの均一組成物を有利に形成する。従って、この種の担体は、一般的に、無水2塩化マグネシウム粒子を化合物D1と単に接触させることによって製造出来ない。この理由で、この担体は、化合物D1の存在下に2塩化マグネシウムを沈殿させることにより製造されることが推奨される。担体(A)は、比表面積(BET)が20-100 m^2/g 、好適には30-60 m^2/g である粒子からなる。担体は、実質的に球形状、例えば、粒子の D/d 比は1に近く、Dとdは、夫々、粒子の大きい方の軸と

小さい方の軸である。D/d比は、一般的に、1-1.5又は1-1.3の様な、1.5未満又は等しいか、好適には1.3又はこれ以下である。担体(A)の粒子は、10-100ミクロン、好適には15-70ミクロンかつ特に20-50ミクロンのマス平均直径を有する。担体粒子は、マス平均直径Dmの数的平均直径Dnに対する比Dm/Dnが、1-3、又は1-2.5、又は1-2かつ特に1.1-1.5の様な3を超えない、好適には2.5を超えない、特に2を超えない。好適には、1.5×Dmを超える又は0.6×Dm未満の直径の粒子が実質的に全く無く、粒子寸法分布は、普通、同じ単一パッチの粒子の90重量%以上がDm±10%の範囲の粒子寸法を有する様なものである。特に、担体は、複合化剤として作用し、かつこの製造における反応物として作用しない電子供与体化合物、D1の存在下に、ジアルキルマグネシウム化合物を有機塩素化合物と反応させることにより製造されて良い。この製造方法におけるこの理由の為に、化合物D1は、有機マグネシウム化合物と反応出来る電子供与体化合物から、例えばエステル類から選択されることが出来ない。選択されるジアルキルマグネシウム化合物は、担体の製造が好適に実施される炭化水素媒体に可溶性なR₁MgR₂ (式中、R₁とR₂は、2-12個の炭素原子を含む同じ又は異なるアルキル基を表す)の生成物であって良い。選択される有機塩素化合物は、式R₃Cl (式中、R₃は、好適には3-12個の炭素原子を含む二級又は一般、三級アルキル基、)の塩化アルキルである。電子供与体化合物、D1として、式R₄OR₅ (式中、R₄とR₅は、特に1-12個の炭素原子を含む同じ又は異なるアルキル基)のエーテルを使用するのが好適である。担体(A)を製造するのに使用される各種の反応物は：

- 1.5-2.5、好適には1.9-2.3のR₄Cl/R₁MgR₂モル比、及び
- 0.1-1.2、好適には0.3-0.8のD1/R₁MgR₂モル比を有して使用され得る。

電子供与体化合物D1の存在下にR₁MgR₂とR₃Clの間の反応は、好適には0-100℃の温度で攪拌下に、不活性液体媒体、例えば液体炭化水素中で起こる沈澱である。優れた担体、特に多量の電子供与体化合物、D1を有する担体を得る為に、10-50℃、好適には15-35℃の範囲の比較的に低温で沈澱反応を実施することが推奨される。好適には、沈澱反応は、少なくとも10時間、例えば10-50時間の期間、好適には10-24時間の範囲の期間に亙り極めて徐々に進行させることにより、固体生成物の適切な生成、特に担体中に多量の化合物D1の押入とその均一な分散を許すべきである。触媒製造の第一段階は、担体(A)を、活性水素含有の電子供与体化合物D2、例えばアルコール類、フェノール類、一級アミド類、一級又は二級アミン類、一級又は二級ホスフィン類と接触させることにある。好適

にはD2は、アルコール類とフェノール類から選択される。好適には、炭素原子1-12個含むアルコール類、特にエタノール、プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール又はn-ヘキサノールを使用する。一般的に、化合物D2は、化合物D1の塩化マグネシウムに対する複合化能力より高い能力を有する。0.05-3モル、好適には0.1-1モルの化合物D2が、担体(A)のマグネシウムのモル当たり使用出来る。若し使用されるD2の量が高すぎるならば、担体はより砕けやすくなる。化合物D2の担体(A)との接触は、約0-100℃、好適には0-70℃で実施される。接触は、10分-5時間の範囲の期間に亙り、n-ヘキサン又はトルエンの様な脂肪族又は芳香族液体炭化水素中で、掻き混ぜ、例えば攪拌しながら実施される。実際的に、接触は、各種の方法で、例えば、連続的攪拌下に液体炭化水素中に分散した状態で担体(A)へ化合物D2を徐々に添加して実施される。一般的に、この段階で使用される化合物D2の大部分は、担体の形態を認知出来る程に改変することなく担体に固定される。唯、担体の比表面積が増加するだけで、担体に強く結合される比較的に高い量のジルコニウムが、担体に析出する助けとなる。この様にして化合物D2で処理した担体は、次の段階へ進む前に、炭化水素により1回又はそれ以上の回数で洗浄されるのが良い。第一段階で得られた固体生成物は、一般式： $MgCl_2 \cdot xD1 \cdot yD2$

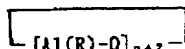
(式中、D1、D2は、前記電子供与体化合物を表し、xは、0.0005-0.15、特に0.001-0.1の範囲の数、かつyは、0.05-3、特に0.1-1の範囲の数を表す)を有する。触媒製造の第二段階は、化合物D2で処理した担体を、ジルコニウムメタセロン(B)と接触させることにある。特に、ジルコニウムメタセロンは、共有結合又はπ-結合の少なくとも一つのZr-C結合を有する4価ジルコニウムを含むメタセロンである。これはまた、ジルコノセンとも呼ばれ、好適には、一般式：



(式中、R₄はシクロアルカジエニル基、又は例えばメチル基又はエチル基の様な炭素原子1-6個の少なくとも一つのアルキル基により、又は、例えばインデニル基又はテトラヒドロインデニル基の様な炭素原子7-14個の縮合環シクロアルカジエニル基により置換されたシクロアルカジエニル基を表し、かつR₅、R₆及びR₇の各々は、同じ又は異なる、シクロアルカジエニル基、又は例えばメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基の様な炭素原子1-6個の少なくとも一つのアルキル基又はアルコキシ基により、又はアリール基、例えばフェニル基の様な炭素原子6-19のの一つの様な芳香族ヒドロカルビル基により、又は例えばメチル基又はエチル基の様な炭素原子1-6個のアルキル基により、又は例えばシクロヘキシル基の

様な炭素原子5-7個のシクロアルキル基により、又は例えばベンジル基の様な芳香族ヒドロカルビルアルキルの様な炭素原子7-19個のアラルキル基により、又は例えば塩素又は臭素の様なハロゲン原子により、又はメトキシ、エトキシ、プロポキシ又はブトキシの様な炭素原子1-12個のアルコキシ基により、又は水素原子により置換されたシクロアルカジエニル基を以てに相当する。R₁が、シクロアルカジエニル基又は置換されたシクロアルカジエニル基又は縮合環シクロアルカジエニル基を表すと仮定した時に、R₄とR₅は、直接的に、又は例えば炭素原子1-4個の低アルキレン基を介してのいずれかにより互いに結合されて良い。好適には、シクロアルカジエニル基は、シクロペンタジエニルの様な共役C₅環状ジエン基を有するものである。R₄、R₅、R₆又はR₇の適切な基の例は、炭素原子6-22個を含み、かつ好適には、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、エチレンビスインデニル基又はテトラヒドリンデニル基である。ジルコニウムメタロセンは、特に、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルクロロジルコニウム及びビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドリンデニル)エチレンジクロロジルコニウムから選択されるのが良い。好適には、ジルコニウムメタロセンはまた、少なくとも一つのZr-X結合(式中、Xは、ハロゲン原子、例えば塩素又は臭素を、又は例えば炭素原子1-12個のアルコキシ基を表す)を含む第二段階の間、担体は、好適には有機アルミニウム化合物(C)、好適にはアルミノキサンと接触されるのが良く、その理由は、化合物(C)が、その時に担体へ強く結合している比較多量のジルコニウムを、担体へ析出するのを助けるからである。化合物(C)は、トリアルキルアルミニウム、例えば、トリメチルアルミニウム、又はトリエチルアルミニウム、又は水素化アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムアルコキシド、又はアルキルアルミニウムハライド、例えば塩化ジエチルアルミニウムの様な有機アルミニウム化合物、好適には、アルミノキサンであるのが良い。アルミノキサンは、一般式： $(R)_3AlO[Al(R)_2O]_nAl(R)_3$

(式中、各Rは、例えばメチル又はエチルの様な炭素原子1-6個のアルキル基、かつnは、2-40、好適には10-20の範囲の数を表す)に相当する直鎖アルミノキサン、又は一般式：



(式中、Rとnは、前記規定と同じ)に相当する環状アルミノキサンのいずれかである。アルミノキサンは、好適にはメチルアルミノキサンである。第二段階において、第一段階で得られた担体は、脂肪族、又は好適には

芳香族炭化水素に懸濁した形態で使用されるのが良い。ジルコニウムメタロセン(B)は、特にトルエンの様な芳香族炭化水素中の溶液の形態で使用される。溶液は、溶液の濃度は、リッター当たりジルコニウム0.1-50ミリモルであるのが良い。好適にはアルミノキサンである有機アルミニウム化合物(C)もまた、特にトルエンの様な芳香族炭化水素中の溶液の形態で、アルミニウムの30重量%までに到る濃度であるのが良い。第一段階で得られた担体のジルコニウムメタロセン(B)との接触は、各種の方法で実施されて良い。例えば、担体をジルコニウムメタロセン(B)の溶液に添加するか、又はその逆であることが出来る。接触は、好適には、化合物(C)、好適には前記アルミノキサンの存在下に実施される。この場合、ジルコニウムメタロセン(B)の溶液と化合物(C)の溶液が、同時に又は予め製造した混合物のいずれかで、担体に添加されるのが良い。担体をこれらの2つの溶液の混合物へ添加することは可能である。接触はまた、担体へジルコニウムメタロセン(B)の溶液を、次いで化合物(C)の溶液を連続して添加して良い。更にまた担体へ、(B)の溶液と(C)の溶液の一部の混合物を添加し、次いで(C)溶液の残部を添加することも可能である。接触はまた、先ず担体へ(C)の溶液を添加し、次いで(B)の溶液を添加しても良い。更にまた、担体へ、先ず溶液(C)と溶液(B)の一部の混合物を添加し、次いで溶液(B)の残部を添加することも可能である。これらの連続的の添加は、次ぎ次ぎと直ぐに実施するか、又は数分から数時間の範囲の期間、好適には10分から5時間の範囲の期間で分割して実施して良い。総ての場合、好適には、接触は、5分から10時間、好適には10分から5時間の範囲の全期間の間、掻き混ぜ、例えば攪拌しながら実施される。接触の間、成分の添加は、極めて迅速に又は徐々にかつ均一に、5分から5時間の範囲の期間に亘り実施される。温度は、0℃から溶液に使用された炭化水素溶媒の沸点までで良く、かつ好適には0℃は110℃で良い。触媒製造が化合物(C)、好適にはアルミノキサンの存在下に実施される時に、かつ化合物(C)がジルコニウムメタロセン(B)から分離して使用される時に、担体の化合物(C)との接触は、担体をジルコニウムメタロセン(B)と接触させる以外の温度で実施されるのが良い。

第二段階の間に使用される成分の量は、

— ジルコニウムメタロセン(B)のZrの量の、担体のMgの量に対するモル比は、0.001-1、好適には0.005-0.5、かつ更に好適には0.01-0.1であり、

— 化合物(C)のAlの量のジルコニウムメタロセン(B)のZrの量に対するモル比は、0-1、000、好適には1-500、特に、5-200である。

特に、第二段階の間に使用されるジルコニウムメタロセ

ン(B)は、Zrの量の第一段階で使用される化合物D2の量に対する比が、0.01-2、好適には0.05-1である様になされる。触媒製造の第二段階は、成分が接触される時に添加され、活性水素の無い、有機電子供与体化合物の存在下に実施され、この有機電子供与体化合物が、担体中に存在する化合物D1と同じ又は異なることは可能である。有機電子供与体化合物は、更にシラン化合物の様な有機シリコン化合物から選択されることが出来、このシラン化合物は、一般式 $R^1R^2Si(OR^3)_4-Si(OR^4)_4$ 。(式中、 R^1 と R^2 は、同じ又は異なる例えば1-19個の炭素原子のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を、かつnは、1-4の範囲の数を表す)を有し、このシラン化合物は、シクロヘキシルメチルジメトキシシランであって良い。触媒は、製造の間に使用された炭化水素溶媒を除去することにより単離され得る固体の形態で得られる。溶媒は、例えば、大気圧又はより低圧で蒸去させるのが良い。固体触媒はまた、液体炭化水素、好適にはn-ヘキサン又はn-ヘプタンの様な脂肪族炭化水素で洗浄されるのが良い。触媒は、その形態、寸法、及び粒度分布が、触媒を製造するのに使用した固体担体(A)と実質的に同じで、かつその他は前記した通りである球状粒子の形態である。驚くべきことに、触媒は、比較的に多量のジルコニウムを含んで良いことが突き止められるに至った。この驚くべき結果は、使用された固体塩化マグネシウム担体が、特別の性質のものである事に起因すると思われる。担体は、特に、活性水素の無かつ担体に均一に分散され、かつ最初比較的に多量に存在する電子供与体を含み、次いでこの担体は、活性水素を含む電子供与体化合物D2で処理される。固体触媒は、元素の周期分類の第II又はIII族に属する金属の有機金属化合物から選択される助触媒の存在下に、エチレン又はプロピレン、好適にはエチレンの様な C_2-C_3 α -オレフィンの(共)重合化に、直接的に使用されて良い。特に、助触媒は、トリアルキルアルミニウム、水素化アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムアルコキシド、又はトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、又はジエチルアルミニウムの様な1-10個の炭素原子のアルキル基を有する水素化アルキルアルミニウム、又は塩化ジエチルアルミニウムの様な一つ又はそれ以上の有機アルミニウム化合物であるが、しかし好適には、前記一般式のものに相当するアルミノキサンである。重合化の間に助触媒として使用されるアルミノキサンは、触媒の製造に任意的に使用されるものと同じ又は異なっている。アルミノキサンは、前記したもの、例えばトリメチルアルミニウムの様なトリアルキルアルミニウムの様な有機アルミニウム化合物と混合して使用されて良い。重合化に使用される助触媒の量は、助触媒中の金属量の、触媒中のジルコニウムの量

に対するモル比が、1と10,000の間、好適には10と1,000の間である。固体触媒は、重合化において、又は好適にはオレフィンのプレポリマーの形態で使用されて良い。プレポリマー化工程は、本触媒によりオレフィン重合化に対する不均一方法の好適な方法であり、その理由は、触媒のジルコニウムメタロセンが、非プレポリマー化触媒よりも担体中により強固に固定され、かつ触媒から抽出され難く、かつ重合化の間ポリマーの細かい粒子を生成し難いからである。本発明の触媒をプレポリマー中へ転移させる他の利点は、これにより得られるポリマーの、特により良い形態、より高い嵩密度、及び向上した流動性を有するポリマー粉末の品質の向上である。プレポリマーは、固体触媒を、少なくとも一つのオレフィン、例えばエチレン、又はプロピレン、好適にはエチレン、又はエチレンの混合物の様な C_2-C_3 α -オレフィンと、炭素原子3-8個含む少なくとも一つの α -オレフィンと接触させることにより得られる。プレポリマー化は、0-100℃、好適には20-90℃、特に50-80℃の温度で、かつ全圧0.1-5MPaの下に、液体炭化水素中のスラリー中で、又はガス相中で実施されて良い。プレポリマー化は、前記の様な助触媒の存在下に、プレポリマー化媒体に助触媒、好適にはアルミノキサン、又はアルミノキサンと、トリアルキルアルミニウムの様な有機アルミニウム化合物との混合物を添加することにより、又は有機アルミニウム化合物(C)、好適にはアルミノキサンを多量に含む触媒を使用することにより、又はこの2つの方法の組み合わせにより、プレポリマー化媒体中のAl/Zr全原子比が10-1000、好適には50-500である方法で実施されるのが良い。プレポリマー化媒体に添加されるものと同じ又は異なっている。プレポリマー化は、ジルコニウムのミリモル当たり0.1-500、好適には10-400gのポリオレフィンを含む時に止めて良い。プレポリマーは、本発明の別の面を構成するもので、かつ好適には、ポリエチレン、又はエチレンと10重量%までの少なくとも一つの C_2-C_3 α -オレフィンとの共重合体の粒子からなり、かつ別のオレフィンの(共)重合化のための活性ジルコニウムメタロセン触媒を含み、このジルコニウムメタロセン触媒は、本質的にジコニウム、マグネシウム、塩素及びアルミニウムの原子を含み、かつ好適にはアルミナ又はシリカの様な耐火性酸化物を含まず、かつプレポリマーは、ジルコニウムのミリモル当たり0.1-500、好適には10-400gのポリエチレン又はエチレンの共重合体を含み、かつ10-1000、好適には50-500のAl/Zr原子比を有する。有利には、プレポリマーは、マス平均直径、Dm、10-500ミクロン、好適には30-300かつ特に50-250の粒子で、Dmの、粒子の数的平均直径Dnに対する比が3を超えない、好適には2.5か

つ特に2を超えない狭い粒子寸法分布を有する球状粒子からなるのが良い。触媒又はプレポリマーは、飽和脂肪族炭化水素中に懸濁して、又は流動床中のガス相にてのいずれかで、全圧0.1-5MPa下に、かつ10-110℃の温度で、前記の様な、好適には有機アルミニウム化合物と、特にアルミノキサン又はトリアルキルアルミニウムとアルミノキサンとの混合物の助触媒の存在下に、(共)重合化媒体中のAl/Zrの全原子比が10-1000、好適には50-500の量で、不均一重合化方法に特に適している。触媒又はプレポリマーは、好適には、流動床における様なガス相重合化方法で用いられるが、その理由は、この様にして得られるエチレンのポリマー又はプレポリマーが、スラリー方法で得られるものと比較して、一般的に、向上した流動性と高嵩密度を有する粉末からなるからである。本発明により、好適にはガス相(共)重合化方法で得られるエチレンのポリマー又はプレポリマーは、本発明の別の面を構成し、かつ0.89-0.965g/cm³の密度と、0.01-50、好適には0.1-20g/10分のメルトインデックス(ASTM D1238、条件Eにより測定)と、2-5、好適には2-4の分子重量分布と、シリカ又はアルミナの様な耐火性酸化物が無く、本質的にマグネシウム、塩素、アルミニウム及びジルコニウムからなる触媒残部を有し、ジルコニウムの量は0.5-20、好適には1-10、特に1-5(ppm)重量であり、かつ特にビニル不飽和のレベルが、1000炭素原子当たり0.5を超えない、例えば0.2-0.4、好適には0.2-0.4で、かつビニリデン不飽和のレベルが、炭素原子1000当たり0.2を超えない、例えば0.01-0.2、好適には0.05-0.1である。エチレンの共重合体は、C₃-C₄:α-オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、メチル-4-ペンテン-1又はオクテン-1の少なくとも一つを30重量%まで、例えば約0.1-25重量%、好適には5-25重量%を含んで良い。有利には、エチレンのポリマー又は共重合体は、0.3-0.55、好適には0.35-0.5g/cm³の嵩密度を有する粉末形態で、かつ好適には、マス平均直径、D_m、150-1000、好適には300-800ミクロンの粒子で、D_mの、粒子の数平均直径D_nに対する比が3を超えない、好適には2.5かつ特に2を超えない狭い粒子寸法分布を有する球状粒子からなる。エチレンのポリマー又は共重合体の重量平均分子量、M_wは、10⁵-3×10⁵、分子重量分布(M_w/M_nにより表す)は極めて狭く、特に2-4の範囲、好適には2-3.5の範囲である。

粒子のマス平均直径(D_m)と数平均直径(D_n)の測定方法。

担体又は触媒粒子のマス平均直径(D_m)と数平均直径(D_n)は、オプトマックス(Optomax)イメ

ージアナライザー[マイクロメジャメント社(Micro-Measurements Ltd.)英国]により顕微鏡的観察で測定される。測定の原理は、光学顕微鏡と頻度分布表を使用して、粒子集団の実験的研究により得ることにあり、頻度分布表は直径の各クラス(i)に属する粒子の数(n_i)を与え、各クラス(i)は前記クラスの境界の間に包含される中間直径(d_i)により特徴付けられる。1981年6月の公のフランス標準NF X 11-630によると、D_mとD_nは、次の式により与えられる：

$$\text{マス平均直径} : D_m = \frac{\sum n_i(d_i)^3 d_i}{\sum n_i(d_i)^3}$$

$$\text{数平均直径} : D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

D_m/D_n比は、粒度分布を特徴付けるもので、しばしば「粒度分布の幅」と呼ばれている。オプトマックスイメージアナライザーを使用する測定は、逆にした顕微鏡により実施され、これは16と200倍の間の倍率で試験されるべき担体又は触媒の粒子の分散を許すものである。粒子の大きさ又は直径を測定し、次いでこれらを分類する目的で、テレビジョンカメラが、逆にした顕微鏡により与えられるイメージをキャッチし、次いでイメージをコンピューターに送り、コンピューターは、受信したイメージをラインずつかつ各々のライン上の点ずつ順に解析する。

分子重量分布の測定。

(共)重合体k分子重量分布は、(共)の重合体重量平均分子量、M_wの、数平均分子量、M_nに対する比により、「ウォータズ(Waters)」(商標)モデル「150」▲R▼ゲル浸透クロマトグラフ(高温サイズエクスクルージョンクロマトグラフ)により得られる分子重量分布曲線から計算され、操作条件は、下記の通りである：— 溶剤：1, 2, 4-トリクロロベンゼン
— 溶剤流速：1ml/分
— 3個の「ショデックス」▲R▼(SHodex)(商標)モデル「AT 80 M S」カラム
— 試料濃度：0.1重量%
— 射出容量：500マイクロリッター
— クロマトグラフと一体の屈折計により検出
— 「リグデックス(Rigdex)」6070EAの商標名でビービーケミカルズ(BP Chemicals)S. N. C.により販売される高密度ポリエチレンを使用して校正：M_w=65,000及びM_w/M_n=4、かつ高密度ポリエチレンは、M_w=210,000及びM_w/M_n=17.5。

【実施例】次の限定されない実施例により本発明を説明する。

実施例1

a) 担体の製造

n-ヘキサン中ジブチルマグネシウム10モルを含む混合物10.2リットル、続いてn-ヘキサン6.45リットル、次いで最後にジイソアミルエーテル1リットルを、窒素下の第一段階の間に、室温(25℃)で、600rpmの速度で回転する攪拌機とジャケットを備えた30リットルのステンレス鋼反応器に導入した。攪拌機を600rpmに保持し、かつ反応温度を25℃に保持する第二段階において、2.4リットルの3級塩化ブチルを、12時間一定流速で、この様にして得られた混合物へ添加した。この期間の終わりに、反応混合物を3時間25℃に保持した。得られた沈殿を、25℃にて15リットルのn-ヘキサンで洗浄した。得られた固体生成物は、2塩化マグネシウムのモル当たり0.12モルのジイソアミルエーテルと0.001モル未満のMg-C結合を含む2塩化マグネシウム担体を構成した。顕微鏡で検査した時に、担体は、マス平均直径、Dm、35ミクロンの粒子で、粒子のDm/Dnに対する比が1.4に等しい極めて狭い粒子寸法分布を有する球状粒子の形状であった。担体の比表面積は、約45m²/g(BET)であった。

b) 触媒の製造

100ミリモルのMgを含む前記製造した担体のn-ヘキサン285ml懸濁液を、350rpmで回転する攪拌機と加熱及び冷却システムを備えた1リットルのガラス反応器へ、窒素雰囲気下に25℃で導入し、次いで20ミリモルのn-ブタノールを添加した。混合物を25℃で1時間攪拌し続けた。この期間の終わりに、担体を、25℃で各200mlのn-ヘキサンにて2回洗浄した。マグネシウム100ミリモル含む前記洗浄した担体の100ml n-ヘキサン懸濁液を同じ反応器中で窒素雰囲気下に25℃で保持した。Zr5ミリモルを含むトルエン中のビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム(Cp₂ZrCl₂)の溶液100mlを、攪拌しながら25℃で反応器に導入した。次いで混合物を70℃まで加熱し、次いで混合物を、2時間70℃で攪拌し続けた。この期間の終わりに、反応器を50℃まで冷却し、次いでこの様にして得られた触媒を、50℃にて各回200mlのn-ヘキサンで4回洗浄し、次いで反応器を25℃まで冷却しながら、25℃にて各200mlのn-ヘキサンで2回洗浄した。直ぐに使用出来る固体触媒が、Dm=35ミクロンかつDm/Dn比=1.4を有する球状粒子の形態で得られた。この固体触媒は、モル比Zr/Mg=0.0113にて元素ZrとMgとを含有した。

c) n-ヘキサン中に懸濁したエチレンの重合化

500mlのn-ヘキサンを、窒素雰囲気下、350rpmの速度で回転する攪拌機と加熱と冷却システムを備えた2リットルのステンレス鋼反応器に導入した。反応器を70℃まで加熱し、一定量の前に製造した触媒を、反応器中へ導入し、この触媒は、0.0025ミリモル

のジルコニウムと、トルエン中30重量%濃度の溶液中のメチルアルミノキサン(MAO)としてアルミニウム25ミリアトムに相当し、この溶液(MAO)は、西ドイツのシェリング社(Schering Company)により販売されている。次いで標準状態で測定して50mlの水素を反応器へ導入し、次いでエチレンを、75分の間60g/hの一定流速で反応器に導入した。この期間の終わりに、重合化を止め、n-ヘキサンを除去した後、ポリエチレン粉末を回収し、これは、2.16kgの荷重下190℃で測定して、0.95g/10分のメルトインデックスを有した。GPDにより測定したポリエチレンのMw/Mn比は2.3であった。

実施例2

a) 担体の製造

製造は、実施例1と全く同じであった。

b) 触媒の製造

製造は、反応器を25℃に保持し、かつ反応器にジルコニウム化合物を導入した後、混合物を2時間25℃で攪拌した以外は、実施例1と全く同じに実施した。次いでこの様にして得られた触媒を、各回25℃で200mlのn-ヘキサンで6回洗浄した。直ぐに使用出来る固体触媒が、Dm=35ミクロンかつDm/Dn比=1.4を有する球状粒子の形態で得られた。固体触媒は、モル比Zr/Mg=0.01にて元素ZrとMgとを含有した。

c) n-ヘキサン中に懸濁したエチレンの重合化

重合化は、前記製造した触媒を使用した以外は、実施例1と全く同じに実施した。回収されたポリエチレン粉末は、2.16kgの荷重下190℃で測定して、2g/10分のメルトインデックスを有した。GPCにより測定したポリエチレンのMw/Mn比は2.3であった。

実施例3

a) 担体の製造

製造は、実施例1と全く同じであった。

b) 触媒の製造

100ミリモルのMgを含む前記製造した担体のn-ヘキサン100ml懸濁液を、350rpmで回転する攪拌機と加熱及び冷却システムを備えた1リットルのガラス反応器へ、窒素雰囲気下に25℃で導入し、次いで100ミリモルのn-ブタノールを徐々に添加した。この期間の終わりに、担体を、25℃で500mlのn-ヘキサンにて1回洗浄した。マグネシウム100ミリモル含む前記洗浄した担体の100ml n-ヘキサン懸濁液を、同じ反応器中で窒素雰囲気下に25℃で保持した。次いでアルミニウム25ミリモルを含むトルエン中の(MAO)の溶液14mlを、攪拌しながら25℃で反応器に導入した。次いで混合物を70℃まで加熱し、次いで混合物を、2時間70℃で攪拌し続けた。この期間の終わりに、反応器を50℃まで冷却し、次いでこの

15

様にして得られた触媒を、50℃にて各回200mlのn-ヘキサンで4回洗浄し、次いで反応器を25℃まで冷却しながら、25℃にて各200mlのn-ヘキサンで2回洗浄した。次いで5ミリモルのジルコニウムを含むトルエン中の(Cp:ZrCl₂)の溶液100mlを、攪拌しながら25℃にて反応器へ導入した。反応器を50℃まで冷却し、次いで得られた固体触媒を、50℃で各200mlのn-ヘキサンで4回洗浄し、次いで反応器を25℃まで冷却して、25℃で各200mlのn-ヘキサンにて2回洗浄した。直ぐに使用出来る固体触媒が得られ、この固体触媒は、元素Zr, Mg及びAl並びにブトキシ基を次のモル比で含んでいた:

$$\text{Zr/Mg} = 0.0111$$

$$\text{Al/Zr} = 9$$

$$\text{ブトキシ/Mg} = 0.88$$

c) n-ヘキサン中に懸濁したエチレンの重合化

重合化は、前記製造した触媒を使用した以外は、実施例1と全く同じに実施した。得られたポリエチレン粉末は、2.16kgの荷重下190℃で測定して、6.8g/10分のメルトインデックスを有した。ポリエチレンのMw/Mn比は2.1であった。

実施例4

a) 担体の製造

製造は、実施例1と全く同じであった。

b) 触媒の製造

100ミリモルのMgを含む前記製造した担体のn-ヘキサン100ml懸濁液を、350rpmで回転する攪拌機と加熱及び冷却システムを備えた1リットルのガラス反応器へ、窒素雰囲気下にて25℃で導入し、次いで20ミリモルのn-ブタノールを添加した。この期間の終わりに、担体を、25℃で500mlのn-ヘキサンにて1回洗浄した。この期間の終わりに、担体を、25℃で各100mlのトルエンにて2回洗浄した。マグネシウム100ミリモルを含む前記洗浄した担体の100mlトルエン懸濁液を、同じ反応器中で窒素雰囲気下にて25℃で保持した。次いで10mlの(Cp:ZrCl₂)とトルエン中30重量%の濃度で溶液中(MAO)としてアルミニウム250ミリモルとを含むトルエン溶液を、別々の容器に窒素雰囲気下にて調製し、次いで(Cp:ZrCl₂)と(MAO)を25℃で1時間攪拌しながら接触させた。混合物250mlを、攪拌しながら25℃で反応器に導入した。次いで混合物を70℃まで加熱し、次いで混合物を、2時間70℃で攪拌し続けた。この期間の終わりに、この様にして得られた触媒を、70℃にて各回200mlのn-ヘキサンで10回洗浄し、直ぐに使用出来る固体触媒が、Dm=35ミクロンかつDm/Dn比=1.4を有する球状粒子の形態で得られた。この固体触媒は、元素Zr, Mg及びAlを次のモル比で含んでいた:

16

$$\text{Zr/Mg} = 0.04$$

$$\text{Al/Zr} = 0.16$$

c) プレポリマーの製造

500rpmで回転する攪拌機を備えた5リットルのステンレス鋼反応器へ、窒素下に2リットルのn-ヘキサンを導入し、70℃まで加熱し、かくして混合物は、30重量%濃度のトルエン中の(MAO)として300ミリアトムのアルミニウムと1.3ミリアトムのジルコニウムに相当する一定量の前に製造された触媒とからなっていた。次いでエチレンを90分に亘り133g/hの一定速度で反応器へ導入した。この期間の終わりに、反応器を周囲温度(20℃)に冷却し、反応器の内容物を、回転蒸発器へ移し、次いで溶剤を60℃の温度で減圧下に蒸去させた。この様にして得られたプレポリマーを窒素下に保存した。プレポリマーは、ジルコニウムミリモル当たり153gのポリエチレンを含み、Al/Zrの原子比は200であった。プレポリマーは、Dm=90ミクロンかつDm/Dn比=1.5を有する球状粒子からなっていた。

d) エチレンのガス相重合化

前の重合化に起源しかつ窒素下に保存されたポリエチレン800gの粉末装原料を、18cm直径の流動床反応器に導入した。反応器を、80℃まで加熱し、次いでエチレンを、反応器中に導入することにより1.0MPaの圧力を得た。エチレンを、30cm/secの流動化速度で床を介して上方へ通した。前に製造したプレポリマー25gを、流動床反応器中に導入し、床中の温度を、8時間の間80℃に保持した。かくしてポリエチレン粉末が製造され、これは、0.95g/cm³の密度、0.1g/10分のメルトインデックス(ASTM D 1238 条件E)、Mw/Mn=2.5の分子量分布、5ppmのジルコニウム含有量、1000炭素原子当たり0.4のビニル不飽和のレベル、及び1000炭素原子当たり0.1のビニリデン不飽和のレベルを有した。粉末は、Dm=400ミクロンかつDm/Dn比=1.5を有する球状粒子からなっていた。これは、0.45g/cm³の嵩密度を有した。

実施例5

a) 担体の製造

方法は実施例1と全く同じであった。

b) 触媒の製造

製造は、5mlの(Cp:ZrCl₂)とトルエン中30重量%の濃度で溶液中(MAO)としてアルミニウム125ミリモルとを含むトルエン中の250mlの混合物を製造し、この混合物を反応器へ導入した以外は、実施例4と全く同じに実施された。固体触媒が、Dm=35ミクロンかつDm/Dn比=1.4を有する球状粒子の形態で得られた。この固体触媒は、元素Zr, Mg及びAlを次のモル比で含んでいた:

17

$$Zr/Mg=0.05$$

$$Al/Zr=0.14$$

c) プレポリマーの製造

製造は、前記製造した触媒を使用した以外は、実施例4と全く同じに実施された。

d) エチレンのガス相重合化

重合化は、前記製造したプレポリマーを使用した以外は、実施例4と全く同じに実施された。ポリエチレン粉末がこの様にして製造され、 0.947 g/cm^3 の密度、 0.1 g/10分 のメルトインデックス (ASTM D 1238 条件E)、 $Mw/Mn=2.6$ の分子量分布、 4 ppm のジルコニウム含有量を有した。粉末は、嵩密度 0.41 g/cm^3 を有し、 $Dm=450$ ミクロンかつ Dm/Dn 比 $=1.6$ を有する球状粒子からなっていた。粉末は、 0.46 g/cm^3 の嵩密度を有した。

実施例6a) 担体の製造

製造は、実施例1と全く同じであった。

b) 触媒の製造

製造は、反応器を 25°C に保持し、次いで (Cp_2ZrCl_2) と (MAO) とを含む混合物を反応器へ導入した後2時間 25°C で攪拌した以外は、実施例5と全く同じに実施された。固体触媒が、 $Dm=35$ ミクロンかつ Dm/Dn 比 $=1.5$ を有する球状粒子の形態で得られた。この固体触媒は、元素Zr、Mg及びAlを次のモル比で含んでいた：

$$Zr/Mg=0.034$$

$$Al/Zr=0.15$$

c) プレポリマーの製造

製造は、前記製造した触媒を使用した以外は、実施例4と全く同じに実施された。

d) エチレンのガス相重合化

重合化は、前記製造したプレポリマーを使用した以外は、実施例4と全く同じに実施された。ポリエチレン粉末がこの様にして製造され、 0.946 g/cm^3 の密度、 0.2 g/10分 のメルトインデックス (ASTM D 1238 条件E)、 $Mw/Mn=2.5$ の分子量分布、 5 ppm のジルコニウム含有量を有した。粉末

18

は、 $Dm=400$ ミクロンかつ Dm/Dn 比 $=1.7$ を有する球状粒子からなっていた。粉末は、 0.46 g/cm^3 の嵩密度を有した。

【発明の効果】従来、ジルコニウムメタロセンを基とした触媒は、液体炭化水素の溶液中における様な均一方法で使用され、脂肪族炭化水素中に懸濁して又はガス相中にて重合化する不均一方法に適していない。不均一方法において、寸法、粒度分布及び同時に触媒粒子の形態を制御出来ることが重要である。どんな固体触媒でも、重合化の間の、特にガス相重合化の初期段階の間の増大する歪みに耐えることが出来なければならないことが重要である。米国特許第4,659,685号公報によると、ジルコニウムメタロセンからなる固体触媒によりポリオレフィンを製造することが公知である。然し、ここで得られた触媒は、広範囲の粒度分布を有し、かつ十分に規定出来ない形状を有する粒子からなる。更に、この触媒は、一般的に、比較的広い分子量分布を有するポリオレフィンを生成する。本発明によると、オレフィンの(共)重合化に高活性を有し、かつ比較的少量のジルコニウムメタロセンを塩化マグネシウム担体と接触させることにより製造した固体触媒を製造可能となり、この固体触媒は、触媒のジルコニウムメタロセンが、非プレポリマー化触媒よりも担体中により強固に固定され、かつ触媒から抽出され難く、かつ重合化の間ポリマーの細かい粒子を生成し難いから、懸濁状で又はガス相中でオレフィンの不均一重合化に適し、好適にはオレフィンのプレポリマーの形態で使用されて良い。触媒又はプレポリマーは、飽和脂肪族炭化水素中に懸濁して、又は流動床中のガス相にてのいずれかで、不均一重合化方法に特に適している。プレポリマー化工程は、本触媒によりオレフィン重合化に対する不均一方法の好適な方法であり、かつ重合化の間の巨大な増大歪みに耐えることが出来る球状粒子の形状であり、得られるポリマーは、特により良い形態、より高い嵩密度、及び向上した流動性を有する向上した品質のポリマー粉末であり、容易に制御出来る平均分子量と狭い分子量分布で、エチレン重合体又はエチレン共重合体を製造出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 クリスチヌ ジャクリーヌ シヤブラン
フランス国、13500 マルチーグ、アベニ
ユー カントーベルディ、ラ カランク
(番地なし)